



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C11D 1/62, 3/50, 1/66, 1/835</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/25797</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07160</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1998 (10.11.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 51 151.1 19. November 1997 (19.11.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE); Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILSCH-IRRGANG, Anneliese (DE/DE); Flotowstrasse 2a, D-40593 Düsseldorf (DE). SCHEFFLER, Karl-Heinz (DE/DE); Am Steinebrück 18, D-40589 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: CLEAR SOFTENER WITH MICRO-EMULSIFIED PERFUMED OILS</p> <p>(54) Bezeichnung: KLARE WEICHSPÜLER MIT MIKROEMULGIERTEN PARFÜMÖLEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Clear, aqueous softeners contain 2-60 wt % of a reaction product of trialkanolamines with a mixture of fatty acids and dicarboxylic acids, which is optionally alkoxyolated and then quaternised in a manner known per se; 0.5-20 wt % of a perfumed oil micro-emulsion with a droplet size of between 10 and 100 nm, which in turn contain 10-50 wt % perfumed oil, 1-10 wt % of a complementary oil component, 1-30 wt % of an emulsifier of the alkylpolyglycoside type and optionally up to 10 wt % of a complementary non-ionic or cationic emulsifier, the weight ratio from perfumed oil to complementary oil component being comprised between 10:1 and 2:1, and the remaining percentage being water or an aqueous solution of active and auxiliary substances.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Klare, wässrige Weichspüler enthalten 2 bis 60 Gew.-% eines Umsetzungsproduktes von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, 0,5 bis 20 Gew.-% einer Parfümöl-Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße zwischen 10 und 100 nm, die ihrerseits 10 bis 50 Gew.-% Parfümöl, 1 bis 10 Gew.-% einer Co-Ölkomponente, 1 bis 30 Gew.-% eines Emulgators vom Typ der Alkylpolyglycoside sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% eines nichtionischen oder kationischen Co-Emulgators enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Co-Ölkomponente 10:1 bis 2:1 beträgt sowie als Rest Wasser oder eine wässrige Lösung weiterer Wirk- und Hilfsstoffe.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TC	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

„Klare Weichspüler mit mikroemulgierten Parfümölen“

Die vorliegende Erfindung betrifft klare, wäßrige niedrig bis hoch konzentrierte parfümhaltige Weichspüler zur weichmachenden Ausrüstung von Textilien. Insbesondere betrifft die Erfindung solche klaren, wäßrigen Weichspüler, die zur Verwendung im Klarspülgang von Haushaltswaschmaschinen geeignet sind und den behandelten Textilien herausragende Weichheit, antistatische Eigenschaften, erleichtertes Bügeln, gute Wiederbenetzbarkeit sowie einen lang anhaltenden angenehmen Duft verleihen.

Weichspülerzusammensetzungen für die Spülbadavivage sind im Stand der Technik breit beschrieben. Üblicherweise enthalten diese Zusammensetzungen als Aktivsubstanz eine kationische quartäre Ammoniumverbindung, die in Wasser dispergiert wird. Je nach Gehalt der fertigen Weichmacherzusammensetzung an Aktivsubstanz spricht man von verdünnten, anwendungsfertigen Produkten (Aktivsubstanzgehalte unter 7 Gew.-%) oder sogenannten Konzentraten (Aktivsubstanzgehalt über 7 Gew.-%). Wegen des geringeren Volumens und den damit gleichzeitig verringerten Verpackungs- und Transportkosten besitzen die Textilweichmacherkonzentrate Vorteile aus ökologischer Sicht und haben sich im Markt mehr und mehr durchgesetzt. Aufgrund der Einarbeitung von kationischen Verbindungen, die nur eine geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, liegen übliche Weichspülerzusammensetzungen in Form von Dispersionen vor, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und sind nicht durchscheinend. Aus Gründen der Produktästhetik kann es aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher durchscheinende, klare Weichspüler zur Verfügung zu stellen, die sich optisch von den bekannten Produkten abheben.

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

2

Auch die Herstellung klarer Weichspüler und die mit ihrer Herstellung verbundenen Probleme sind im Stand der Technik umfassend beschrieben. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-0 404 471 (Unilever) isotrope flüssige Textilweichmacherzusammensetzungen mit mindestens 20 Gew.-% Softener und mindestens 5 Gew.-% einer kurzkettigen organischen Säure.

Klare Textilweichmacherzusammensetzungen mit hohen Lösungsmittelanteilen sind ebenfalls bekannt, wobei als weichmachende Stoffe hier beispielsweise quaternierte Ester-Ammoniumverbindungen („Esterquats“) mit ungesättigten, verzweigten oder kurzkettigen Alkylresten eingesetzt werden. Solche Systeme weisen den Nachteil auf, daß sich Agglomerate bilden können, die auf die Faser aufziehen und dort zu Flecken und reduzierter Weichheit führen. Auch die Lager- und Kältestabilität solcher Mittel ist oft unbefriedigend, so daß diese zwischen 18°C und 4°C verdicken oder Ausfällungen bzw. Phasenseparationen zeigen.

Zur Lösung dieser Probleme schlägt die WO97/03169 (Procter&Gamble) den Einsatz von weniger als 40 Gew.-% von Lösungsmitteln vor, die einen ClogP-Wert zwischen 0,15 und 0,64 aufweisen. Die in dieser Schrift beschriebenen Aktivsubstanzen haben dabei ungesättigte oder relativ kurze (C₁₂₋₁₄) Alkylketten und sind in Mengen von 2 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 13 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 17 bis 70 Gew.-% in den Mitteln enthalten. Um klare Weichspüler mit 2 bis 10 Gew.-% Aktivsubstanz zu erhalten, muß ein spezielles Herstellverfahren, das ein Prämix aus Esterquat, Lösungsmitteln und Parfüm erfordert, angewendet werden, da die Mittel sonst trüb bleiben..

Neue Esterquats werden in der DE 195 39 846 (Henkel) beschrieben. Die dort offenbarten kationischen Tenside stellen Reaktionsprodukte von Triethanolamin mit Mischungen von Fettsäuren und Dicarbonsäuren dar. Als Anwendungsgebiete dieser neuen Substanzen werden in der Schrift Haarspülungen, Shampoos, Duschgele und Waschlotionen genannt. Zur Herstellung dieser neuen Esterquats werden Trialkanolamine mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, vorzugsweise im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, umgesetzt und die resultierenden Ester in an sich bekannter Weise quaterniert.

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

3

Die Verwendung der in der DE 195 39 846 C1 beschriebenen Esterquats zur Herstellung wasserklarer Weichspüler wird in **RESEARCH DISCLOSURE** May 1997, Nr. 39729 (disclosed anonymously) beschrieben. Diese research disclosure offenbart Anwendungskonzentrationen der Esterquats zwischen 5 und 15 Gew.-%. Über die Beduftung der Mittel wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

Bei allen klaren Weichspülern oder den Verfahren zu ihrer Herstellung, die im Stand der Technik beschrieben werden, ist die Herstellung niedriger konzentrierter Produkte aufwendiger als die Herstellung von Konzentraten. Zusätzlich bereitet die Einarbeitung von Duftstoffen zum Teil erhebliche Probleme, da sich viele Parfüms entweder von vorneherein nicht in den Formulierungen lösen oder aber schon nach kurzer Zeit wieder separieren. Die Einarbeitung von Emulgatoren in die klaren Produkte vor der Parfümzugabe löst dieses Problem nicht zufriedenstellend, da für eine akzeptable Lagerstabilität hohe Emulgatorkonzentrationen nötig sind.

Parfümölkonzentrate in Form transparenter wässriger Mikroemulsionen sind in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 196 24 051.4 (Henkel) beschrieben. Die dort offenbarten Mikroemulsionen enthalten 10 bis 50 Gew.-% Parfümöl, 1 bis 10 Gew.-% einer Co-Ölkomponente, 1 bis 30 Gew.-% eines Emulgators vom Typ der Alkylpolyglycoside sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% eines nichtionischen oder kationischen Co-Emulgators und weisen Teilchengrößen zwischen 10 und 100 nm auf, wobei das Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Co-Ölkomponente 10:1 bis 2:1 beträgt.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, klare, wässrige niedrig bis hoch konzentrierte parfümhaltige Weichspüler zur weichmachenden Ausrüstung von Textilien bereitzustellen, die diese Probleme nicht aufweisen. Insbesondere sollen klare Weichspüler bereitgestellt werden, die eine herausragende Lagerstabilität auch ohne den Einsatz hoher Emulgatorkonzentrationen aufweisen und die zusätzlich durch herausragende Beduftungseigenschaften gekennzeichnet sind.

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

4

Es wurde nun gefunden, daß sich mit den in der DE 195 39 846 beschriebenen Esterquats klare, niedrig bis hoch konzentrierte Weichspüler mit Parfümgehalt herstellen lassen, wenn das Parfüm als Parfümöl-Mikroemulsion eingearbeitet wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein klarer, wäßriger Weichspüler, enthaltend jeweils bezogen auf gesamtes Mittel

- a) 2 bis 60 Gew.-% eines Umsetzungsproduktes von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde,
- b) 0,5 bis 20 Gew.-% einer Parfümöl-Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße zwischen 10 und 100 nm, die ihrerseits 10 bis 50 Gew.-% Parfümöl, 1 bis 10 Gew.-% einer Co-Ölkomponente, 1 bis 30 Gew.-% eines Emulgators vom Typ der Alkylpolyglycoside sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% eines nichtionischen oder kationischen Co-Emulgators enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Co-Ölkomponente 10:1 bis 2:1 beträgt sowie
- c) als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- und Hilfsstoffe.

Als textilweichmachende Aktivsubstanz enthält der erfindungsgemäße klare wäßrige Weichspüler sogenannte Esterquats. Während es eine Vielzahl möglicher Verbindungen aus dieser Substanzklasse gibt, werden erfindungsgemäß Esterquats eingesetzt, die sich durch Umsetzung von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, gegebenenfalls nachfolgende Alkoxylierung des Reaktionsproduktes und Quaternierung in an sich bekannter Weise herstellen lassen, wie es in der DE 195 39 846 beschrieben ist.

Die auf diese Weise hergestellten Esterquats eignen sich in hervorragender Weise zur Herstellung klarer, wäßriger niedrig bis hoch konzentrierter Weichspüler, die erfindungsgemäß zusammen mit einer Parfümöl-Mikroemulsion und optional weiteren Bestandteilen klare, lagerstabile und äußerst wirksame parfümierte Weichspüler ergeben. Da je nach Wahl des Trialkanolamins, der Fettsäuren und der Dicarbonsäuren sowie des Quaternierungsmittels

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

5

eine Vielzahl geeigneter Produkte hergestellt und in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden kann, ist eine Beschreibung der erfindungsgemäß einzusetzenden Esterquats über ihren Herstellungsweg präziser als die Angabe einer allgemeinen Formel.

Die genannten Komponenten, die miteinander zu den einzusetzenden Esterquats reagieren, können in variierenden Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind klare Weichspüler bevorzugt, in denen ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten ist. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Triethanolamin, so daß weitere bevorzugte klare Weichspüler der vorliegenden Erfindung ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% enthalten.

Als Fettsäuren können im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Säuren verwendet werden. Dabei kann im Reaktionsgemisch als Fettsäure durchaus auch eine bei Raumtemperatur nicht-feste, d.h. pastöse bis flüssige, Fettsäure eingesetzt werden.

Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Selbstverständlich können nicht nur „reine“ Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Esterquats für die erfindungsgemäßen klaren wäßrigen Weichspüler beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behen-

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

6

säure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläosterainsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Fettsäuren der Formel I im Reaktionsgemisch zur Herstellung der Esterquats bevorzugt, so daß bevorzugte klare Weichspüler ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren der Formel I,

 $R^1\text{-CO-OH}$

(I)

in der $R^1\text{-CO-}$ für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

Als Dicarbonsäuren, die sich zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzenden Esterquats eignen, kommen vor allem gesättigte oder ein- bzw. mehrfach ungesättigte α - ω -Dicarbonsäuren in Betracht. Beispielhaft seien hier die gesättigten Spezies Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- und Dodecansäure, Brassylsäure, Tetra- und Pentadecansäure, Thapisäure sowie Hepta-, Octa- und Nonadecansäure, Eicosan- und Heneicosansäure sowie Phellogensäure genannt. Vorzugsweise im Reaktionsgemisch eingesetzt werden dabei Dicarbonsäuren, die der allgemeinen Formel II folgen, so daß klare Weichspüler bevorzugt sind, die ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren der Formel II,

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

7

HO-OC-[X]-CO-OH (II)

in der X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten.

Unter der Vielzahl der herstellbaren und erfindungsgemäß einsetzbaren Esterquats haben sich wiederum solche besonders bewährt, in denen das Alkanolamin Treithanolamin und die Dicarbonsäure Adipinsäure ist. Somit sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung klare Weichspüler besonders bevorzugt, die ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Adipinsäure im molaren Verhältnis 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1, das anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln einzusetzenden Parfümöl-Mikroemulsionen, die die intensive Beduftung und Duftübertragung auf die behandelten Textilien ermöglichen, ohne daß die Mittel ihre Transparenz verlieren, haben Teilchengrößen zwischen 10 und 100 nm und enthalten 10 bis 50 Gew.-% Parfümöl, 1 bis 10 Gew.-% einer Co-Ölkomponente, 1 bis 30 Gew.-% eines Emulgators vom Typ der Alkylpolyglycoside sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% eines nichtionischen oder kationischen Co-Emulgators, wobei das Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Co-Ölkomponente 10:1 bis 2:1 beträgt.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zu-

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

8

gänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Als Co-Ölkomponente eignen sich prinzipiell alle für die Kosmetik geeigneten, natürlichen und synthetischen Ölkomponenten, z.B. vom Typ der Paraffinöle, der Pflanzenöle (Triglyceridöle), der flüssigen Wachse, Jojobaöl, der synthetische Fettsäure- und Fettalkoholester, der Dicarbonsäureester, der Ester von Diolen und Polyolen, der linearen und verzweigten Fettalkohole und der Dialkylether.

Als Co-Ölkomponente werden in den Parfümöl-Mikroemulsionen bevorzugt Dialkylether mit insgesamt 12 – 24 Kohlenstoffatomen in einer Menge von wenigstens 0,5 Gew.-% eingesetzt, so daß ein bevorzugter klare Weichspüler eine Parfümöl-Mikroemulsion, in der als Co-Ölkomponente ein Dialkylether mit insgesamt 12 – 24 C-Atomen in einer Menge von wenigstens 0,5 Gew.-% enthalten ist, in Mengen von 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-% enthält. Auch Gemische von Dialkylethern mit primären Alkoholen können als Co-Ölkomponente in den Parfümöl-Mikroemulsionen verwendet werden. Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung klare Weichspüler, die eine Parfümöl-Mikroemulsion, in der als Co-Ölkomponente ein Gemisch aus einem Dialkylether mit insgesamt 12 – 24 C-Atomen und einem einwertigen primären Alkohol mit 12 – 36 C-Atomen enthalten ist, in Mengen von 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-% enthalten.

Obwohl die Herstellung der Parfümöl-Mikroemulsionen bei Verwendung des Dialkylethers als Co-Ölkomponente auch ohne weitere Co-Emulgatoren gelingt, kann es nützlich sein, einen Co-Emulgator einzusetzen. Als Co-Emulgatoren eignen sich lipophile, nichtionogene Emulgatoren oder kationische Emulgatoren. Als lipophile nichtionische Co-Emulgatoren können z.B. Fettsäure-Polyol-Partialester von Fettsäuren mit 10 - 18 C-Atomen und einem Polyol mit 2 - 6 C-Atomen und 2 - 6 Hydroxylgruppen verwendet werden. Beispiele für solche Co-Emulgatoren sind z.B. Sorbitan-monolaurat, Glycerin-

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

9

monolaurat, Methylglucosid-monomyristat, Propylenglycol-monopalmitat sowie die Anlagerungsprodukte von 1 - 4 Mol Ethylenoxid an solche Polyol-Partialester.

Als nichtionogene Emulgatoren zur Herstellung der Mikroemulsionen werden bevorzugt Alkyloligoglycoside verwendet. Alkyloligoglycoside, ihre Herstellung und Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus DE 19 43 689 A1 oder aus DE 38 27 543 A1 bekannt. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem mittleren Oligomerisationsgrad bis etwa 2 geeignet sind. Geeignete Alkyloligoglycoside sind solche der Formel $RO - (G)_x$, worin RO den aliphatischen, linearen Rest eines primären Fettalkohols mit 8 - 22, bevorzugt mit 10 - 16 C-Atomen, und $(G)_x$ einen Oligoglycosid-Rest mit einem mittleren Oligomerisationsgrad x von 1 bis 2 ist. Als Glycosid-Rest ist in den handelsüblichen Alkyloligoglycosiden der Glucosidrest enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Parfümöl (A) zu Alkylglycosid (C) liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1.

Das Alkylpolyglycosid wird als Emulgator vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugte Parfümöl-Mikroemulsionen weisen dabei ein Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Alkylpolyglycosid auf, das im Bereich von 0,5:1 bis 2:1 liegt. Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugter klarer Weichspüler enthält eine Parfümöl-Mikroemulsion, in der das Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Alkylpolyglycosid im Bereich von 0,5:1 bis 2:1 liegt, in Mengen von 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-%.

Geeignete kationische Co-Emulgatoren sind z.B. quartäre Ammoniumtenside, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Benzalkoniumchlorid, Distearyl-dimethylammoniumchlorid und insbesondere biologisch leicht abbaubare sogenannte Esterquats. Außer den genannten quartären Ammoniumsalzen können aber auch andere bekannte kationische Tenside und Emulgatoren als Co-Emulgatoren im Sinne der Erfindung eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Komponenten a) und b), die für sich allein bereits einen vollständigen Textilweichmacher ergeben, können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

10

enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Textilweichmachers weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich zu den Komponenten a) und b) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Verdicker, Enzyme, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt.

Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche be-

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

11

kannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 1 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als soil repellents bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Verdickungsmittel können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um die Viskosität zu erhöhen, oder die Thixotropie-Eigenschaften von Gelen zu verbessern. Verdickungsmittel werden oftmals auch als Quellungsmittel bezeichnet und sind zumeist organische hochmolekulare Stoffe, die Flüssigkeiten (zumeist Wasser) aufnehmen können, dabei quellen und schließlich in zähflüssige echte oder kolloide Lösungen übergehen. Beispiele für solche Mittel sind Polyacrylsäuren bzw. Acrylsäure-Copolymere wie sie beispielsweise von der Firma Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol[®] vertrieben werden. Stärke oder kationisch modifizierte Stärke.

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

12

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoghucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

--

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

13

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorge-täuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares länger-welliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispiels-weise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäu-ren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäu-ren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für die-sen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mische-ther wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mi-schungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungs-gemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

14

synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolesteren, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

15

den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der erfindungsgemäßen Mittel durch ihre schaumminimierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocanssäure geeignet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen klaren Weichspüler erfolgt in an sich bekannter Weise durch einfaches Mischen der einzelnen Bestandteile, wobei die Parfümöl-Mikroemulsion separat bereitet wird. Je nachdem, ob optional weitere Inhaltsstoffe in Form von wäßrigen Lösungen oder als Feststoffe, die aufgelöst werden müssen, zugegeben werden, kann es von Vorteil sein, die Parfümöl-Mikroemulsion als letztes zuzugeben und unterzumischen. Die Einwirkung hoher Scherkräfte oder der Einsatz von Mischern mit hoher Energie, wie sie zur Herstellung stabiler herkömmlicher Dispersionen benötigt werden, ist nicht nötig.

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

16

Beispiele:

Durch intensives Vermischen der in Tabelle 1 angegebenen Komponenten wurde eine Parfümöl-Mikroemulsion folgender Zusammensetzung hergestellt:

Tabelle 1: Parfümöl-Mikroemulsion [Gew.-%]

Plantacare® 220	4,0
Plantacare® 1200	16,0
Dehyquart AU 46	2,0
Cetiol OE	7,5
Parfüm	20,0
Wasser	Rest

- Plantacare® 220 : C₈-C₁₀-Alkyl-oligo-(1.5)-glucosid, 63 %-ig in Wasser, Handelsprodukt der Firma Henkel, Düsseldorf
- Plantacare® 1200 : C₁₂-C₁₆-Alkyl-oligo-(1.4)-glucosid, 50 %-ig in Wasser, Handelsprodukt der Firma Henkel, Düsseldorf
- Dehyquart® AU46 : Dipalmitoleyloxyethyl-hydroxyethyl-methylammonium-methoxy-sulfat, 90 %-ig in Isopropanol, Handelsprodukt der Firma Henkel, Düsseldorf
- Cetiol® OE : Di-n-octylether, Handelsprodukt der Firma Henkel, Düsseldorf

Zur Herstellung klarer Weichspüler wurde ein nach der Lehre der DE 195 39 846 (Beispiel 1) hergestellter Adipinsäure-Esterquat verwendet, der in niedrig konzentrierten und hochkonzentrierten Weichspülern eingesetzt wurde. Die erfindungsgemäßen Weichspüler E1 und E2 sowie die Vergleichsbeispiele V1 bis V4 wurden dabei jeweils mit gleichen Mengen an Parfüm beduftet, wobei erfindungsgemäß die Parfümöl-Mikroemulsion eingesetzt wurde, während das Parfüm in den Vergleichsbeispielen direkt eingearbeitet wurde.

Die Herstellung der Produkte E1 und V1 erfolgte durch Einrühren des Adipinsäure-Esterquats in 50°C warmes Wasser, 15-minütiges Rühren bei 50°C, Abkühlen auf 25°C

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

17

und nachfolgende Zugabe von Parfümöl-Mikroemulsion bzw. Parfüm. Die Herstellung der Produkte E2 und V2 erfolgte durch Einrühren des Adipinsäure-Esterquats in 60°C warmes Wasser, Zugabe von Emulgator und Lösungsmittel, 15-minütiges Rühren bei 60°C, Abkühlen auf 25°C und nachfolgende Zugabe von Parfümöl-Mikroemulsion bzw. Parfüm. Um zu belegen, daß die in der Parfümöl-Mikroemulsion zusätzlich vorhandenen Komponenten nicht an sich, sondern nur als Mikroemulsion mit dem Parfüm eine Wirkung haben, wurde in den Vergleichsbeispielen V3 und V4 eine Emulgatormischung analog zu der in der Parfümöl-Mikroemulsion verwendeten Emulgatormischung hergestellt und vor der Zugabe des Parfümöls in den Ansatz eingeführt. Die Zusammensetzung der Emulgatormischung ist in Tabelle 2 angegeben, die Zusammensetzung der Mittel sowie Daten zur Stabilität und zum Aussehen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Emulgatormischung [Gew.-%]:

Plantacare 220	13,6
Plantacare 1200	54,2
Dehyquart AU 46	6,8
Cetiol OE	25,4

Tabelle 3: Zusammensetzung der Weichspüler [Gew.-%]

	E 1	V 1	V 3	E 2	V 2	V 4
Adipinsäure-Esterquat*	6,0	6,0	6,0	35,0	35,0	35,0
Parfüm	-	0,3	0,3	-	1,5	1,5
Parfümöl-Mikroemulsion	1,5	-	-	7,5	-	-
Arlypon F	-	-	-	12,0	12,0	12,0
2-Methyl-2,4-pentandiol	-	-	-	10,0	10,0	10,0
Emulgatormischung**	-	-	0,44	-	-	2,2
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Aussehen (nach Herstellung)	klare Lösung	2 Phasen	2 Phasen	klare Lösung	trüb	trüb
Aussehen (7 Tage Lagerung)	klare	2 Phasen	2 Phasen	klare	2 Phasen	trüb

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

18

	Lösung			Lösung		
--	--------	--	--	--------	--	--

* : 80%-ig in Ethanol

Arlipon F :C₁₂₋₁₄-Fettalkohol mit 2,5 Mol EO

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

19

Patentansprüche:

1. Klarer, wäßriger Weichspüler, enthaltend jeweils bezogen auf gesamtes Mittel
 - a) 2 bis 60 Gew.-% eines Umsetzungsproduktes von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde,
 - b) 0,5 bis 20 Gew.-% einer Parfümöl-Mikroemulsion mit einer Tröpfchengröße zwischen 10 und 100 nm, die ihrerseits 10 bis 50 Gew.-% Parfümöl, 1 bis 10 Gew.-% einer Co-Ölkomponente, 1 bis 30 Gew.-% eines Emulgators vom Typ der Alkylpolyglycoside sowie gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% eines nichtionischen oder kationischen Co-Emulgators enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Co-Ölkomponente 10:1 bis 2:1 beträgt sowie
 - c) als Rest Wasser oder eine wäßrige Lösung weiterer Wirk- und Hilfsstoffe.
2. Klarer Weichspüler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren im molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1, das gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in Mengen von 2 bis 60, vorzugsweise 3 bis 35 und insbesondere 5 bis 30 Gew.-% in den Mitteln enthalten ist.
3. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin enthält.
4. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren der Formel I,



(I)

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

20

in der R¹-CO- für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht, in den Mitteln enthalten ist.

5. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Umsetzungsprodukt von Trialkanolaminen mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren der Formel II,



in der X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht, in den Mitteln enthalten ist.

6. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Umsetzungsprodukt von Triethanolamin mit einer Mischung aus Fettsäuren und Adipinsäure im molaren Verhältnis 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1, das anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert wurde, in den Mitteln enthalten ist.
7. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Parfümöl-Mikroemulsion, in der als Co-Ölkomponente ein Dialkylether mit insgesamt 12 – 24 C-Atomen in einer Menge von wenigstens 0,5 Gew.-% enthalten ist, in Mengen von 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-% enthält.
8. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Parfümöl-Mikroemulsion, in der als Co-Ölkomponente ein Gemisch aus einem Dialkylether mit insgesamt 12 – 24 C-Atomen und einem einwertigen primären Alkohol mit 12 – 36 C-Atomen enthalten ist, in Mengen von 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 1,5 bis 7,5 Gew.-% enthält.

WO 99/25797

PCT/EP98/07160

21

9. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Parfümöl-Mikroemulsion, in der das Gewichtsverhältnis von Parfümöl zu Alkylpolyglycosid im Bereich von 0,5:1 bis 2:1 liegt, enthält.
10. Klarer Weichspüler nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich zu den Komponenten a) und b) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Verdicker, Enzyme, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/07160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	C11D1/62	C11D3/50 C11D1/66 C11D1/835
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 39 846 C (HENKEL KGAA) 21 November 1996 cited in the application see page 5, line 2 - line 5; claims 1-7; example 1	1-6
A	US 5 525 245 A (GRANDMAIRE JEAN-PAUL ET AL) 11 June 1996 see column 2, line 52 - line 60 see column 4, line 44 - line 47; claims 1-3, 12-19	1-8, 10
A	EP 0 682 104 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 15 November 1995 see page 5, line 30 - line 49; figure 1 see page 7, line 10 - line 14; claims 1, 3	1, 9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 March 1999		07/04/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Saunders, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/07160

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 31957 A (HENKEL KGAA) 30 November 1995 see claims 1,3	1,7,9
P,X	EP 0 813 862 A (HENKEL KGAA) 29 December 1997 see page 4, line 36 - page 5, line 2; claims; examples 13-18,E1,E2 & DE 196 24 051 A cited in the application	1,3,4, 7-10

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Int. Application No

PCT/EP 98/07160

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19539846 C	21-11-1996	EP 0770594 A	02-05-1997
		US 5880299 A	09-03-1999
US 5525245 A	11-06-1996	AU 691720 B	21-05-1998
		AU 4525096 A	10-07-1996
		BR 9510472 A	26-05-1998
		CA 2208368 A	27-06-1996
		CN 1173199 A	11-02-1998
		CZ 9701925 A	12-11-1997
		EP 0801672 A	22-10-1997
		FI 972647 A	18-08-1997
		HU 77479 A	28-05-1998
		JP 10511146 T	27-10-1998
		NO 972874 A	13-08-1997
		NZ 300493 A	25-11-1998
		PL 321433 A	08-12-1997
		WO 9619552 A	27-06-1996
		US 5656585 A	12-08-1997
EP 0682104 A	15-11-1995	US 5447644 A	05-09-1995
		CA 2148675 A	13-11-1995
WO 9531957 A	30-11-1995	DE 4417476 A	23-11-1995
		EP 0759737 A	05-03-1997
EP 0813862 A	29-12-1997	DE 19624051 A	18-12-1997

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen

PCT/EP 98/07160

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C11D1/62	C11D3/50 C11D1/66 C11D1/835
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)		
IPK 6 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 39 846 C (HENKEL KGAA) 21. November 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 2 - Zeile 5; Ansprüche 1-7; Beispiel 1	1-6
A	US 5 525 245 A (GRANDMAIRE JEAN-PAUL ET AL) 11. Juni 1996 siehe Spalte 2, Zeile 52 - Zeile 60 siehe Spalte 4, Zeile 44 - Zeile 47; Ansprüche 1-3, 12-19	1-8, 10
A	EP 0 682 104 A (INT FLAVORS & FRAGRANCES INC) 15. November 1995 siehe Seite 5, Zeile 30 - Zeile 49; Abbildung 1 siehe Seite 7, Zeile 10 - Zeile 14; Ansprüche 1, 3	1, 9
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
24. März 1999		07/04/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäische Patentamt, P.B. 5618 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Saunders, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Seite 1 von 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07160

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 31957 A (HENKEL KGAA) 30. November 1995 siehe Ansprüche 1,3 -----	1,7,9
P,X	EP 0 813 862 A (HENKEL KGAA) 29. Dezember 1997 siehe Seite 4, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 2; Ansprüche: Beispiele 13-18,E1,E2 & DE 196 24 051 A in der Anmeldung erwähnt -----	1,3,4, 7-10

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Seite 2 von 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 98/07160

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19539846 C	21-11-1996	EP 0770594 A	02-05-1997
		US 5880299 A	09-03-1999
US 5525245 A	11-06-1996	AU 691720 B	21-05-1998
		AU 4525096 A	10-07-1996
		BR 9510472 A	26-05-1998
		CA 2208368 A	27-06-1996
		CN 1173199 A	11-02-1998
		CZ 9701925 A	12-11-1997
		EP 0801672 A	22-10-1997
		FI 972647 A	18-08-1997
		HU 77479 A	28-05-1998
		JP 10511146 T	27-10-1998
		NO 972874 A	13-08-1997
		NZ 300493 A	25-11-1998
		PL 321433 A	08-12-1997
		WO 9619552 A	27-06-1996
		US 5656585 A	12-08-1997
EP 0682104 A	15-11-1995	US 5447644 A	05-09-1995
		CA 2148675 A	13-11-1995
WO 9531957 A	30-11-1995	DE 4417476 A	23-11-1995
		EP 0759737 A	05-03-1997
EP 0813862 A	29-12-1997	DE 19624051 A	18-12-1997

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)